

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C08K 11/59

(11) 공개번호 특 1999-0081843
(43) 공개일자 1999년 11월 15일

(21) 출원번호	10-1998-0705546	(87) 국제 공개번호	WO 1997/27267
(22) 출원일자	1998년 07월 20일	(87) 국제 공개일자	1997년 07월 31일
변역문 제출일자	1998년 07월 20일		
(86) 국제 출원번호	PCT/JP1996/02149		
(86) 국제 출원 출원일자	1996년 07월 30일		
(81) 지정국	EP 유럽 특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내 특허 : 아일랜드 중국 대한민국		
(30) 우선권주장	96-8630 1996년 01월 22일 일본(JP)		
	96-54955 1996년 03월 12일 일본(JP)		
	96-54955 1996년 03월 12일 일본(JP)		
(71) 출원인	가세이 오토닉스 가부시키키가이샤 이시즈카 가즈오		
	일본 가나가와켄 오다와라시 나리타 1060반지		
(72) 발명자	하세 다카시		
	일본 가나가와켄 에비나시 나가노 579		
	고베라 노보루		
	일본 가나가와켄 오다와라시 고토부키초 3-6-29		
	하야카와 모리오		
	일본 가나가와켄 나가군 니노미야초 유리가오카 3-31-9		
	미우라 노리오		
	일본 가나가와켄 이세하라시 사쿠라다이 2-26-11		
	사카모토 히토시		
	일본 가나가와켄 히라쓰카시 나가모찌 201-6		
(74) 대리인	박해선, 조영원		

실사청구 : 있음

(54) 축광성형광체

요약

본 발명은, 화학식 $m(\text{Sr}_{1-x}\text{M}'_x)\text{O} \cdot n(\text{Mg}_{1-y}\text{M}''_y)\text{O} \cdot 2(\text{Si}_{1-z}\text{Ge}_z)\text{O}_2 : \text{Eu}, \text{Ln}$ (식중 M'은 Ca 혹은 Ba, M''는 Be, Zn 혹은 Cd, Ln은 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, B, Al, Ga, In, Tl, Sb, Bi, As, P, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Cr 혹은 Mn이며; 식중 a, b, c, m, n, x 및 y는 각각 $0 \leq a \leq 0.8$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0 \leq c \leq 0.2$, $1.5 \leq m \leq 3.5$, $0.5 \leq n \leq 1.5$, $1 \times 10^{-5} \leq x \leq 1 \times 10^{-1}$ 및 $1 \times 10^{-5} \leq y \leq 1 \times 10^{-1}$ 의 범위에 있다)로 나타내어지며, F, Cl, Br 혹은 I와 같은 할로겐 원소를 모체의 1 몰에 대해 1×10^{-5} 내지 1×10^{-1} g-atm 범위의 양으로 함유하는 축광성 형광체에 관한 것이다.

도표

도 1

영세서

기술분야

본 발명은 실내, 실외 혹은 수중과 같은 어두운 곳에서 표시되며 광원으로서는 이용할 수 있는 탁월한 내후성과 긴 잔광 특성을 가지며, 자외선 및/혹은 가시광선으로 여기시켰을 때 형색 내지 녹색을 발광하는 유로피움-활성화된 규산염계 축광성 형광체에 관한 것이다.

배경기술

축광성 형광체는 형광체에 어떠한 자극을 주어 발광 시킨 후, 자극이 끝난 후에도 계속해서 형광을 발산하는 형광체이다. 축광성 형광체로서, 표시의 다양화 및 고기능 외에도 축광성 형광체의 다색화, 긴 잔광 및 개선된 내후성이 바람직하다. 종래의 축광성 형광체는 발광 및 잔광의 색의 종류가 한정되고, 내후성이 불충분했으며, 잔광시간이 짧았다.

청색 발광 축광성 형광체로서 (Ca,Sr)S:Bi 형광체가 공지되어있다. 황록색 발광 축광성 형광체로서 ZnS:Cu 형광체가 공지되어 있으며, 적색 발광 축광성 형광체로서 (Zn,Cd)S:Cu 형광체가 공지되어있다.

그러나, 상기 (Ca,Sr)S:Bi 형광체는 모체의 화학적 안정성이 지극히 불량하고 휘도 및 잔광 특성이 적절하지 않으므로 현재 실제로 사용되고 있지 않다. 다른 한편으로 (Zn,Cd)S:Cu 형광체는 독성 물질인 Cd가 거의 모체의 반을 차지하며, 휘도 및 잔광 특성이 적절하지 못하므로 현재 실제로 사용되고 있지 않다. ZnS:Cu 역시 수분의 존재하에 자외선에 의해 분해되고 쉽게 변하기 쉬우며, 잔광 특성이 역시 불만족스럽지만, 값이 싸고 시계의 문자판이나 비상구 표시 등의 실내의 용도에 사용된다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 상기의 결점을 해결하고, 긴 잔광 특성을 가지며 청색 내지 녹색의 발광을 하고, 화학적으로 안정하며 탁월한 내후성을 갖는 축광성 형광체를 제공한다.

즉, 본 발명은 하기의 조성을 가지며 청색 내지 녹색 발광을 하는 축광성 형광체에 관한 것이다.

(1) Eu-활성화 규산염 축광성 형광체에 있어서, 화학식 $m(\text{Sr}, \text{M}')_0 \cdot n(\text{Mg}, \text{M}'')_0 \cdot 2(\text{Si}, \text{Ge})_0 \cdot \text{Eu} \cdot \text{Ln}$ 로 나타내어지며, 식중, M' 은 Ca 및 Ba로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고, M'' 은 Be, Zn 및 Cd로부터 선택되는 하나 이상의 원소이며, 공활성화제 Ln은 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, B, Al, Ga, In, Tl, Sb, Bi, As, P, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Cr 및 Mn으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고, 식중에서 a, b, c, m, n, x 및 y는 하기의 범위에 있으며, 상기 형광체는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 하나 이상의 할로겐 원소를 모체 1 몰에 대하여 1×10^{-6} 내지 1×10^{-1} g·atm 범위로 함유하는 것을 특징으로 하는 축광성 형광체:

$$0 \leq a \leq 0.8$$

$$0 \leq b \leq 0.2$$

$$0 \leq c \leq 0.2$$

$$1.5 \leq m \leq 3.5$$

$$0.5 \leq n \leq 1.5$$

$$1 \times 10^{-6} \leq x \leq 1 \times 10^{-1}$$

$$1 \times 10^{-6} \leq y \leq 1 \times 10^{-1}$$

(2) 상기 m 값이 $1.7 \leq m \leq 3.3$ 의 조건을 만족하는 상기 (1)에 따른 축광성 형광체.

(3) 상기 공활성화제 Ln이 Dy, Nd, Tm, Sn, In 및 Bi 로부터 선택되는 하나 이상의 원소인 것을 특징으로 하는 상기 (1) 또는 (2)에 따른 축광성 형광체.

(4) 140 내지 450 nm 범위의 자외선 및/혹은 가시광선으로 여기한 후 가열할 때, 실온 이상의 온도에서 열형광을 나타내는 것을 특징으로 하는 상기 (1) 내지 (3)의 어느 한 항에 따른 축광성 형광체.

본 발명자들은 우선, $(\text{Sr}, \text{M}')_0 \cdot (\text{Mg}, \text{M}'')_0 \cdot (\text{Si}, \text{Ge})_0$ 종류의 형광체 모체(M' 은 Ca 및 Ba 가운데 하나 이상의 원소, M'' 은 Be, Zn 및 Cd 가운데 하나 이상의 원소)에 대하여 연구를 수행하였으며, 도 1의 사선으로 표시된 조성 영역에, 긴 잔광 특성에 적절한 형광체 모체가 존재한다는 것을 밝혀내었다.

즉, 화학식 $m(\text{Sr}, \text{M}')_0 \cdot n(\text{Mg}, \text{M}'')_0 \cdot 2(\text{Si}, \text{Ge})_0$ 로 나타내어지며, m 이 $1.5 \leq m \leq 3.5$, n이 $0.5 \leq n \leq 1.5$ 범위의 형광체가 적절하다.

그리고, 본 발명은 상기 형광체 모체가 Eu와 여기될과 동시에 Ln(Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, B, Al, Ga, In, Tl, Sb, Bi, As, P, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Cr 및 Mn으로부터 선택되는 하나 이상의 원소)과 함께 활성화되며, 할로겐 원소(F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 하나 이상의 원소)와 결합하고, 발광 중심(Eu) 및 함유 원소의 최적화에 성공했으며, 매우 긴 시간의 잔광 특성을 갖고 화학적으로 안정하며 탁월한 내후성을 갖는 청색 내지 녹색을 발광하는 축광성 형광체를 수득하는데 성공했다. 상기의 공활성화제 Ln 가운데 Dy, Nd, Tm, Sn, In 및 Bi가 특히 우수하다.

본 발명의 화학식에 있어서, Sr의 치환량 a는 $0 \leq a \leq 0.8$, 바람직하게는 $0 \leq a \leq 0.4$ 의 범위가 적절하며, 0.8을 초과하면 잔광 특성의 증가 효과는 작은 경향이 있다. M' 원소의 치환량 b는 $0 \leq b \leq 0.2$, 바람직하게는 $0 \leq b \leq 0.1$ 의 범위가 적절하며, 0.2를 초과하면 잔광 특성의 증가 효과는 작은 경향이 있다. Ge에 Si를 치환한 양 c는 $0 \leq c \leq 0.2$, 바람직하게는 $0 \leq c \leq 0.1$ 의 범위가 적절하며, 0.2를 초과하면 잔광 특성의 증가 효과는 작은 경향이 있으며 발광 또한 감소하는 경향이 있다.

또한 형광체의 모체 구성 성분에서 $m(\text{Sr}, \text{M}')_0$, $n(\text{Mg}, \text{M}'')_0$ 및 $2(\text{Si}, \text{Ge})_0$ 의 조성비를 결정하는 상기 m

및 n 의 값은 $1.5 \leq m \leq 3.5$ 및 $0.5 \leq n \leq 1.5$, 바람직하게는 $1.7 \leq m \leq 3.3$ 및 $0.7 \leq n \leq 1.3$ 의 범위가 적절하며, 이 범위를 벗어나면 목적 화합물 이외의 것들이 생성되거나, 출발 물질인 산화물이 잔존하게 되고 휘도가 저하된다.

활성화제 Eu의 배합량 $x(g \cdot atm)$ 는 $1 \times 10^{-5} \leq x \leq 1 \times 10^{-1}$, 바람직하게는 $1 \times 10^{-4} \leq x \leq 5 \times 10^{-2}$ 의 범위가 적절하며, 1×10^{-5} 미만이면 발광 중심이 작아지는 경향이 있으며, 원하는 휘도를 얻지 못한다. 또한, 1×10^{-1} 을 초과하면, 농도 소광이 발생하여 휘도가 감소하고 잔광 특성이 감소한다.

공여기제 원소 Ln의 배합량 $y(g \cdot atm)$ 는 $1 \times 10^{-5} \leq y \leq 1 \times 10^{-1}$, 바람직하게는 $1 \times 10^{-4} \leq y \leq 5 \times 10^{-2}$ 의 범위가 적절하며, 1×10^{-5} 미만이면 잔광 특성의 효과를 얻을 수 없으며, 1×10^{-1} 을 초과하면 공활성화제 원소가 발광하여, 형색 내지 녹색 영역의 발광을 얻을 수 없다.

본 발명의 형광체에 첨가된 할로겐 원소는 일부가 용제로서 결정 성장과 형광체의 중심 및 공활성화제 원소 Ln의 분산으로 작용하며, 휘도 및 잔광 특성을 향상시킨다. 할로겐 원소의 첨가량 $z(g \cdot atm)$ 는 세 정 처리 등의 이후의 분석치로서 적절히는 $1 \times 10^{-5} \leq z \leq 1 \times 10^{-1}$, 바람직하게는 $1 \times 10^{-4} \leq z \leq 1 \times 10^{-2}$ 의 값이다. 1×10^{-1} 을 초과하면 형광체가 소결하여 분말로의 처리가 어렵게 되고, 1×10^{-5} 미만이면 잔광 및 자발적 발광 휘도가 감소하는 결과가 발생하기 쉽다.

그리고, 본 발명의 촉광성 형광체는, 140 내지 450 nm 범위의 자외선 및/또는 가시광선으로 여기한 후에 형광체를 가열할 때, 실온 이상의 온도에서 열발광을 나타낸다.

본 발명의 촉광성 형광체는 하기에 따라 제조할 수 있다.

형광체 원료는 모체 구성 원소 Sr, M'(M'는 Ca 및 Ba 가운데 하나 이상의 원소), Mg, M''(M''는 Be, Zn, Cd), Si 및 Ge와, 활성화제 Eu 및 공활성화제 Ln은 각각 산화물의 형태 혹은 소성에 의해 용이하게 산화물로 전환되는 탄산염, 질산염, 염화물과 같은 염의 형태가 사용된다. 또한, 할로겐 원소는 암모늄염, 알칼리 금속염 또는 상기 구성 원소(모체 구성 원소, 활성화제 원소 Eu 혹은 공활성화제 원소 Ln)의 할로겐 화합물의 형태가 사용된다. 그리고, 화학양론적으로 상기 화학식의 조성 범위에 있도록 이들을 채취하고, 습식 혹은 건식 방법으로 완전히 혼합하였다. 회투류 원료는 공침에 의해 서로 섞일 수 있다.

이 혼합물을 알루미나 도가니와 같은 내열 용기에 충전하고, 수소 함유 중성 기체의 환원 분위기에서 또는 탄소-환원 분위기에서 800 내지 1400 °C의 온도로 1 내지 12 시간 동안 1회 이상 소성한다. 소성을 여러번 수행할 때에, 최종 소성 단계는 필수적으로 환원 분위기에서 수행하여야 한다. 소성물을 분쇄하고, 약한 무기산으로 세척하고 물로 세척한 후, 건조하고 체로 거르는 과정 등을 수행하여 본 발명의 촉광성 형광체를 수득한다.

도 2는 실시예 1에 따라 합성한 촉광성 형광체 $Sr_{1.95}MgSi_2O_7:Eu_{0.005}, Dy_{0.025}, Cl_{0.025}$ 의 결정 구조를 확인할 수 있는 X선 회절도이다. 도 3은 실시예 2에 따라 합성한 촉광성 형광체 $Sr_{2.9}MgSi_2O_7:Eu_{0.05}, Dy_{0.025}, Cl_{0.025}$ 의 결정 구조를 확인할 수 있는 X선 회절도이다. 형광체 조성중의 Sr, Mg 혹은 Si의 일부가 청구항에 정의된 범위의 다른 원소로 치환된 경우에도 실제적으로 같은 결과가 수득된다.

도 4는 실시예 1의 촉광성 형광체(곡선 a), 실시예 3에 따라 합성한 촉광성 형광체 $Sr_{1.95}Ca_{0.05}MgSi_2O_7:Eu_{0.005}, Dy_{0.025}, Br_{0.025}$ (곡선 b), 및 실시예 5에 따라 합성한 촉광성 형광체 $Sr_{1.95}Ba_{0.05}MgSi_2O_7:Eu_{0.005}, Dy_{0.025}, Br_{0.025}$ (곡선 c)에 대해, 365 nm의 자외선으로 여기시켰을 때의 발광 스펙트럼을 나타낸 것으로서, 각각의 발광 피크 파장이 470 nm, 500 nm 및 450 nm로 나타났다. 또한, 도 5는 실시예 2의 촉광성 형광체(곡선 a), 실시예 4에 따라 합성한 촉광성 형광체 $Sr_{2.0}Ca_{0.05}MgSi_2O_7:Eu_{0.05}, Dy_{0.025}, Cl_{0.025}$ (곡선 b), 실시예 6에 따라 합성한 촉광성 형광체 $Sr_{2.9}Ba_{0.05}MgSi_2O_7:Eu_{0.025}, Dy_{0.025}, Br_{0.015}$ (곡선 c)에 대해, 365 nm의 자외선으로 여기시켰을 때의 발광 스펙트럼을 나타낸 것으로서, 각각의 발광 피크 파장이 460 nm, 471 nm 및 450 nm로 나타났다. 이들 형광체 조성 중의 일부가 청구항에 정의된 범위의 다른 원소로 치환된 경우에도 실제적으로 같은 결과가 수득된다.

도 6은 실시예 1의 촉광성 형광체를 사용하여 여기 스펙트럼의 영역을 측정하여 나타낸 것이다. 도 7은 실시예 2의 촉광성 형광체를 사용하여 여기 스펙트럼의 영역을 측정하여 나타낸 것이다. 여기 스펙트럼 영역의 측정은 분광 광도계의 출력부의 분광 파장을 460 nm로 고정하고 시료에 조사하여 빛의 여기 파장을 변화시킬 때의 460 nm(출력광)의 강도를 좌표화 한 것으로, 증폭은 460 nm의 상대 발광 강도를, 형광은 스캔한 여기광의 파장을 의미한다. 형광체 조성중의 일부가 청구항에 정의된 범위의 다른 원소로 치환된 경우에도 실제적으로 같은 결과가 수득된다.

도 8에서, 실시예 1의 촉광성 형광체(발광 스펙트럼 피크 파장 : 470 nm), 실시예 3의 촉광성 형광체(발광 스펙트럼 피크 파장 500 nm), 실시예 5의 촉광성 형광체(발광 스펙트럼 파장 450 nm), 비교예 1의 촉광성 형광체($Sr_{1.95}MgSi_2O_7:Eu_{0.005}$, 발광 스펙트럼 피크 파장: 470 nm) 및 비교예 3의 촉광성 형광체($ZnS:Cu$, 발광 스펙트럼 피크 파장 516 nm)를 일광색 형광 램프를 사용하여 300 룩스로 30분 동안 조사하고, 조사를 끝낸 2분 후의 잔광 특성을 측정하였다. 또한, 도 9에서, 실시예 2의 촉광성 형광체(발광 스펙트럼 피크 파장: 460 nm), 실시예 4의 촉광성 형광체(발광 스펙트럼 피크 파장: 471 nm), 실시예 6의 촉광성 형광체(발광 스펙트럼 피크 파장: 450 nm), 비교예 2의 촉광성 형광체($Sr_{2.9}MgSi_2O_7:Eu_{0.05}$, 발광 스펙트럼 피크 파장: 460 nm) 및 비교예 3의 촉광성 형광체($ZnS:Cu$, 발광 스펙트럼 피크 파장 516 nm)를 일광색 형광 램프를 사용하여 300 룩스로 30분 동안 조사하고, 조사를 끝낸 2분 후의 잔광 특성을 측정하였다. 각각의 경우에, 측정 방법은 상기한 바와 같이, 30 W의 일광색 형광 램프를 시료에 조사하고, 램프를 끈 후의 형광체의 잔광을 시감도 필터가 장착된 휘도계로 잔광의 휘도를 측정하였다.

도 8 및 도 9로부터 명백하듯, 실시예 1의 발광 스펙트럼 피크 파장 470 nm의 촉광성 형광체는 비교예 1

과 비교하여 매우 현저한 잔광 특성을 갖는다. 또한, 실시예 2의 발광 스펙트럼 피크 파장 460 nm의 촉광성 형광체는 비교예 2와 비교하여 매우 현저한 잔광 특성을 갖는다. 또한, 실시예 4 및 실시예 6의 촉광성 형광체도 발광 색상은 상이하지만 시판품에 상응하는 비교예 3의 ZnS:Cu 황록색 발광 형광체와 비교하여 훌륭한 잔광 특성을 갖는 것이 명백하다. 게다가, 실시예 3, 4, 5 및 6의 각 촉광성 형광체도 발광 색은 상이하지만 시판품에 상응하는 비교예 3의 ZnS:Cu 황록색 발광 형광체와 비교하여 우수한 잔광 특성을 갖는다.

도 10은 실시예 1, 3 및 5의 각 촉광성 형광체에 대하여 일광색 형광 램프를 사용하여 300 룩스로 15초 동안 조사하고 조사를 끝낸 1분 후의 열발광 특성(글로우 커브(glow curve))를 카세이 옵토닉스(Kasei Optonix)사제 TLD 리더(reader)(교코 TLD-1300 개선형)를 사용하여 약 8 내지 10 °C/초의 승온 속도로 측정하고 그 결과를 나타낸 그래프이다. 도 11은 실시예 2, 4 및 6의 촉광성 형광체에 대하여, 상기한 바와 같이 일광색 형광 램프를 사용하여 300 룩스로 15초 동안 조사하고, 조사를 멈춘 1분 후의 열발광 특성을 카세이 옵토닉스(Kasei Optonix)사제 TLD 리더(reader)(교코 TLD-1300 개선형)로 측정하여, 그 결과를 나타낸 그래프이다. 도 10의 곡선 a 내지 c 및 도 11의 곡선 a 내지 c로부터 명백히듯, 실시예 1 내지 6의 촉광성 형광체는 실온 이상의 온도 범위에서 상기의 온도-상승 속도로 가열할 때, 열형광을 나타낸다.

본 발명의 촉광성 형광체는 상기한 바와 같은 매우 높은 휘도 잔광성을 나타내고, 내후성이 탁월하며, 화학적으로 안정하고, 종래의 ZnS류의 촉광성 형광체에 비교해도 실내 뿐만 아니라 넓은 범위의 실외 용도로 사용할 수 있다. 예를 들어, 다양한 물질의 표면에 피복할 수 있으며, 플라스틱, 고무, 염화비닐, 합성 수지 등은 유리에 혼합될 수 있으며, 성형 제품이나 형광 약의 형태, 예를 들어 다양한 교통안전 표지(예컨대 교통 완장, 교통 정리 장갑, 차의 반사판, 반사 깃발, 신호기, 도로 표지, 비상용 로프, 신발, 안전 우산, 벨트를 지팡이, 스티커, 배낭, 우비 혹은 안전 커버), 지시물(예컨대 전화 문자판 덮개, 스위치, 계단의 미끄럼 주의 표시, 비상구 안내 표시, 타이머, 마네킨, 소화기, 열쇠, 문, 형광 램프, 표시 테이프), 장식구(예컨대 조화, 악세서리 혹은 인테리어 플레이트), 다양한 레저용품(예컨대 낙시용 썰, 장난감, 골프공, 로프, 연, 인공수립 혹은 퍼즐), 시계(예컨대 문자판, 지침, 저울눈), 사무용품 및 사무기기(예컨대 필기도구, 판지, 자, 마카 펜, 인장, 액정 백라이트(back light), 태양 전지, 계산기, 프린터 혹은 임크), 교육용품 및 기재류(예컨대 성장판, 흑선 모형, 슬라이드, 건반 악기 및 지도), 및 건축 자재(예컨대 콘크리트, 가드레일, 공사용 자, 맨홀용 발판, 타일, 화장판, 측정장치 혹은 출자)로 광범위하게 이용될 수 있다.

특히, 본 발명의 촉광성 형광체는 단독으로, 혹은 고연색성 형광 램프용의 청색 내지 청녹색 발광 조성 형광체로서 사용할 때, 이것을 형광 램프의 관벽에 도포하여 형광 램프의 형광막으로 사용하는 경우, 예를 들어 청전 등으로 갑자기 램프가 장기간 꺼진 경우에도 긴 시간동안 높은 휘도로 형광을 발산하며, 따라서 비상 형광 램프로써 유용하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 촉광성 형광체의 모체인 $(Sr,M^{1})O-(Mg,M^{2})O-(Si,Ge)O_2$ 형 산화물의 3원 상태도를 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예 1에 따라 합성한 촉광성 형광체의 결정 구조를 나타내는 X선 회절도이다.

도 3은 실시예 2에 따라 합성한 촉광성 형광체의 결정 구조를 나타내는 X선 회절도이다.

도 4는 실시예 1, 3 및 5에 따라 합성한 촉광성 형광체를 365 nm의 자외선으로 여기시켰을 때의 발광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 5는 실시예 2, 4 및 6에 따라 합성한 촉광성 형광체를 365 nm의 자외선으로 여기시켰을 때의 발광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 6은 실시예 1의 촉광성 형광체의 각각의 발광 스펙트럼 피크에서의 여기 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 7은 실시예 2의 촉광성 형광체의 각각의 발광 스펙트럼 피크에서의 여기 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 8은 실시예 1, 3, 5 및 비교예 1의 청색 내지 녹색 발광 촉광성 형광체와 비교예 3의 황록색 발광 촉광성 형광체의 잔광 특성을 비교한 그래프이다.

도 9는 실시예 2, 4, 6 및 비교예 2의 청색 내지 녹색 발광 촉광성 형광체와 비교예 3의 황록색 발광 촉광성 형광체의 잔광 특성을 비교한 그래프이다.

도 10은 실시예 1, 3 및 5의 촉광성 형광체의 열발광 특성(글로우 커브)을 나타내는 그래프이다.

도 11은 실시예 2, 4 및 6의 촉광성 형광체의 열발광 특성(글로우 커브)을 나타내는 그래프이다.

실시예

하기의 실시예로써, 본 발명을 일층 상세히 설명하지만, 미의 요지를 벗어나지 않는 한 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

SrCO₃ 29.5 g

MgO 4.0 g

SiO ₂	12.0 g
Eu ₂ O ₃	0.09 g
Dy ₂ O ₃	0.47 g
NH ₄ Cl	2.3 g

상기의 원료를 충분히 혼합하고 알루미늄 도가니에 충전한 후, 전기 가마를 사용하여 질소 98 % 및 수소 2 %의 환원 분위기 하에서 1150 °C에서 2시간동안 소성하였다. 수득된 소성물을 분쇄하고 물로 세척한 후, 건조하고 체로 여과하여 촉광성 형광체를 수득하였다.

이 형광체는 Sr_{1.95}MgSi₃O₈:Eu_{0.05},Dy_{0.05},Cl_{0.05}의 조성을 가지며 도 2의 X선 회절 형태를 나타내었으며, 365 nm자외선으로 여기하였을 때의 발광 스펙트럼은 도 4(곡선 a)에 나타난 바와 같으며, 발광 피크의 파장은 470 nm의 청색 발광 촉광성을 갖는다. 또한, 여기 스펙트럼은 도 6에 나타난 바와 같이 가시 영역까지 확장하는 것으로 밝혀졌다. 잔광 특성은 도 8(곡선 a)에 나타난 바와 같이 긴 잔광을 나타내었다. 또한 클로우 커브는 도 10에 나타난 바와 같다. 그리고, 형광체의 발광 피크 파장, 잔광 특성(ZnS:Cu 황록색 발광 촉광 형광체를 100 %로 한, 조사를 멈춘 2분 후와 60분 후의 발광 강도의 발광 강도비) 및 클로우 커브의 피크 온도값을 표 1에 나타내었다.

실시예 2

SrCO ₃	43.8 g
MgO	4.0 g
SiO ₂	12.0 g
Eu ₂ O ₃	0.53 g
Dy ₂ O ₃	0.47 g
NH ₄ Cl	2.3 g

상기의 원료를 충분히 혼합하고 알루미늄 도가니에 충전한 후, 전기 가마를 사용하여 질소 98 % 및 수소 2 %의 환원 분위기 하에서 1150 °C에서 2시간동안 소성하였다. 수득된 소성물을 분쇄하고 물로 세척한 후, 건조하고 체로 여과하여 촉광성 형광체를 수득하였다.

이 형광체는 Sr_{2.9}MgSi₃O₈:Eu_{0.05},Dy_{0.05},Cl_{0.05}의 조성을 가지며, 도 3의 X선 회절 형태를 나타내었으며, 365 nm의 자외선으로 여기하였을 때의 발광 스펙트럼은 도 5(곡선 a)에 나타난 바와 같으며, 발광 피크의 파장은 460 nm의 청색 발광 촉광성을 갖는다. 또한, 여기 스펙트럼은 도 7에 나타난 바와 같이 가시 영역까지 확장하는 것으로 밝혀졌다. 잔광 특성은 도 9(곡선 a)에 나타난 바와 같이 긴 잔광을 나타내었다. 또한 클로우 커브는 도 11에 나타난 바와 같다. 그리고, 형광체의 발광 피크 파장, 잔광 특성(ZnS:Cu 황록색 발광 촉광 형광체를 100 %로 한, 조사를 멈춘 2분 후와 60분 후의 발광 강도의 발광 강도비) 및 클로우 커브의 피크 온도값을 표 1에 나타내었다.

실시예 3

SrCO ₃	17.6 g
CaCO ₃	8.0 g
MgO	4.0 g
SiO ₂	12.0 g
Eu ₂ O ₃	0.09 g
Dy ₂ O ₃	0.47 g
NH ₄ Br	3.3 g

상기의 원료를 충분히 혼합하고, 알루미늄 도가니에 충전한 후, 전기 가마를 사용하여 탄소 환원 분위기 하에서 1200 °C에서 2 시간동안 소성하였다. 수득한 소성물을 분쇄하고 물로 세척한 후, 건조하고 체로 여과하여 촉광성 형광체를 수득하였다.

이 형광체는 Sr_{1.95}Ca_{0.05}MgSi₃O₈:Eu_{0.05},Dy_{0.05},Br_{0.05}의 조성을 가지며, 365 nm의 자외선으로 여기하였을 때의 발광 스펙트럼은 도 4(곡선 b)에 나타난 바와 같으며, 이 피크 파장은 500 nm의 녹색 발광 촉광성을 갖는다. 또한 잔광 특성은 도 8(곡선 b)에 나타난 바와 같이 긴 잔광을 나타내었다. 또한, 클로우 커브는 도 10(곡선 b)에 나타난 바와 같다. 그리고, 형광체의 발광 피크 파장, 잔광 특성(ZnS:Cu 황록색 발광 촉광 형광체를 100 %로 한, 조사를 멈춘 2분 후와 60분 후의 발광 강도의 발광 강도비) 및 클로우 피크 온도를 표 1에 나타내었다.

실시예 4

SrCO ₃	30.6 g
-------------------	--------

CaCO ₃	9.1 g
MgO	4.0 g
SiO ₂	12.0 g
Eu ₂ O ₃	0.52 g
Dy ₂ O ₃	0.47 g
NH ₄ Cl	2.6 g

상기의 원료를 충분히 혼합하고, 알루미늄나 도가니에 충전한 후, 탄소-환원 분위기 하에서 1200 °C에서 2 시간동안 소성하였다. 수득한 소성물을 분쇄하고 물로 세척한 후, 건조하고 체로 여과하여 촉광성 형광체를 수득하였다.

이 형광체는 Sr_{2.0}Ca_{0.9}MgSi₂O₇:Eu_{0.04}Dy_{0.02}Cl_{0.02}의 조성을 가지며, 365 nm의 자외선으로 여기하였을 때의 발광 스펙트럼은 도 5(곡선 b)에 나타난 바와 같으며, 이 피크는 471 nm의 청녹색 발광 촉광성을 갖는다. 또한 잔광 특성은 도 9(곡선 b)에 나타난 바와 같이 긴 잔광을 나타내었다. 또한, 글로우 커브를 도 11(곡선 b)에 나타내었다. 그리고, 형광체의 발광 피크 파장, 잔광 특성(ZnS:Cu 황록색 발광 촉광 형광체를 100 %로 한, 조사를 멈춘 2분 후와 60분 후의 발광 강도의 발광 강도비) 및 글로우 피크 온도를 표 10에 나타내었다.

실시예 5

SrCO ₃	14.7 g
BaCO ₃	19.7 g
MgO	4.0 g
SiO ₂	12.0 g
Eu ₂ O ₃	0.09 g
Dy ₂ O ₃	0.47 g
NH ₄ Br	2.68 g

상기의 원료를 충분히 혼합하고 알루미늄나 도가니에 충전한 후, 전기 가마를 사용하여 질소 97 %, 수소 3 % 환원 분위기 하에서 1200 °C에서 3 시간동안 소성하였다. 수득한 소성물을 분쇄하고 물로 세척한 후, 건조하고 체로 여과하여 촉광성 형광체를 수득하였다.

이 형광체는 Sr_{2.99}Ba_{1.0}MgSi₂O₇:Eu_{0.005}Dy_{0.025}Br_{0.025}의 조성을 가지며, 365 nm의 자외선으로 여기하였을 때의 발광 스펙트럼은 도 4(곡선 c)에 나타난 바와 같으며, 이 피크는 450 nm의 청색 발광 촉광성을 갖는다. 또한, 잔광 특성은 도 8(곡선 c)에 나타난 바와 같이 긴 잔광을 나타내었다. 또한, 글로우 커브를 도 10(곡선 c)에 나타내었다. 그리고, 형광체의 발광 피크값, 잔광 특성(ZnS:Cu 황록색 발광 촉광 형광체를 100 %로 한, 조사를 멈춘 2분 후와 60분 후의 발광 강도의 발광 강도비) 및 글로우 커브의 피크 온도를 표 10에 나타내었다.

실시예 6

SrCO ₃	35.1 g
BaCO ₃	11.8 g
MgO	4.0 g
SiO ₂	12.0 g
Eu ₂ O ₃	0.44 g
Dy ₂ O ₃	0.56 g
NH ₄ Br	1.6 g

상기의 원료를 충분히 혼합하고 알루미늄나 도가니에 충전한 후, 전기 가마를 사용하여 질소 97 %, 수소 3 % 환원 분위기 하에서 1200 °C에서 3 시간동안 소성하였다. 수득한 소성물을 분쇄하고 물로 세척한 후, 건조하고 체로 여과하여 촉광성 형광체를 수득하였다.

이 형광체는 Sr_{2.0}Ba_{0.9}MgSi₂O₇:Eu_{0.02}Dy_{0.02}Br_{0.02}의 조성을 가지며, 365 nm의 자외선으로 여기하였을 때의 발광 스펙트럼은 도 5(곡선 c)에 나타난 바와 같으며, 이 피크는 450 nm의 청색 발광 촉광성을 갖는다. 또한 잔광 특성은 도 9(곡선 c)에 나타난 바와 같이 긴 잔광을 나타내었다. 또한, 글로우 커브는 도 11(곡선 c)에 나타난 바와 같다. 그리고, 형광체의 발광 피크값, 잔광 특성(ZnS:Cu 황록색 발광 촉광 형광체를 100 %로 한, 조사를 멈춘 2분 후와 60분 후의 발광 강도의 발광 강도비) 및 글로우 커브의 피크 온도를 표 10에 나타내었다.

실시예 7 ~ 22

실시예 1과 동일한 방법으로 표 1 및 표 2에 기재된 조성을 갖는 실시예 7 내지 22의 축광성 형광체를 수득하였다. 실시예 7 내지 22의 형광체의 발광 피크값, 잔광 특성(ZnS:Cu 황록색 발광 축광 형광체를 100 %로 한, 조사를 멈춘 2분 후와 60분 후의 발광 강도의 발광 강도비) 및 글로우 피크의 온도값을 표 1 및 표 2에 나타내었다.

실시예 23 ~ 37

실시예 2와 동일한 방법으로 표 4에 기재된 조성을 갖는 실시예 23 내지 37의 축광성 형광체를 수득하였다. 실시예 23 내지 37의 형광체의 발광 피크값, 잔광 특성(ZnS:Cu 황록색 발광 축광 형광체를 100 %로 한, 조사를 멈춘 2분 후와 60분 후의 발광 강도의 발광 강도비) 및 글로우 피크의 온도값을 표 3 및 표 4에 나타내었다.

비교예 1 및 3

공활성화제 원소 Ln 및 할로겐 원소의 배합을 생략한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 비교예 1의 $\text{Sr}_{0.98}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}$ 의 조성을 갖는 축광성 형광체를 수득하였다.

비교예 2

공활성화제 원소 Ln 및 할로겐 원소의 배합을 생략한 것을 제외하고 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 비교예 2의 $\text{Sr}_{0.98}\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}_{0.02}$ 의 조성을 갖는 축광성 형광체를 수득하였다.

비교예 3

카세이 음토닉스사제의 ZnS:Cu 황록색 발광 축광성 형광체(LC-61)를 참조 시료로 사용하고 이것을 비교예 3의 형광체로 사용하였다.

비교예 1 내지 3의 각각의 형광체의 발광 피크 파장, 잔광 특성(ZnS:Cu 황록색 발광 축광 형광체를 100 %로 한, 조사를 멈춘 2분 후와 60분 후의 발광 강도의 발광 강도비) 및 글로우 커브의 피크값을 표 4에 나타내었다.

산업상이용가능성

본 발명은 상기의 조성을 도입하여, 화학적으로 안정하고, 시판되고 있는 ZnS 류 황록색 발광 축광성 형광체와 비교하여 고휘도 및 긴 잔광을 갖는 청색 내지 녹색 발광 축광성 형광체를 최초로 제공하는 것이 가능하며, 따라서 표시의 다색화 및 다양화에 현저한 기여를 한다.

[表]

	화합식	반광비크 (nm)	각광 특성		발광수커브 (%)
			5년 후	60년 후	
선사예 1	$\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7\cdot\text{Eu}_{0.006}\text{Dy}_{0.026}\text{Cl}_{0.026}$	470	480	1540	30
선사예 2	$\text{Sr}_{2.07}\text{MgSi}_2\text{O}_7\cdot\text{Ba}_{0.01}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$	460	250	800	90
선사예 3	$\text{Sr}_{1.995}\text{Ca}_{0.8}\text{MgSi}_2\text{O}_7\cdot\text{Eu}_{0.006}\text{Dy}_{0.026}\text{Br}_{0.025}$	500	180	250	70
선사예 4	$\text{Sr}_{2.07}\text{Ca}_{0.8}\text{MgSi}_2\text{O}_7\cdot\text{Eu}_{0.006}\text{Dy}_{0.026}\text{F}_{0.02}$	471	155	350	55
선사예 5	$\text{Sr}_{1.995}\text{Ba}_{1.0}\text{MgSi}_2\text{O}_7\cdot\text{Eu}_{0.006}\text{Dy}_{0.026}\text{Br}_{0.025}$	450	195	440	100
선사예 6	$\text{Sr}_{2.07}\text{Ba}_{0.8}\text{MgSi}_2\text{O}_7\cdot\text{Eu}_{0.025}\text{Dy}_{0.03}\text{Br}_{0.015}$	450	150	200	80
선사예 7	$\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7\cdot\text{Eu}_{0.006}\text{Dy}_{0.026}$	470	60	180	55
선사예 8	$\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7\cdot\text{Eu}_{0.006}\text{Dy}_{0.026}\text{Cl}_{0.05}$	470	870	2530	95
선사예 9	$\text{Sr}_{1.995}\text{MgSi}_2\text{O}_7\cdot\text{Eu}_{0.006}\text{Dy}_{0.026}\text{Br}_{0.04}$	470	705	1830	95
선사예 10	$\text{Sr}_{1.97}\text{MgSi}_2\text{O}_7\cdot\text{Eu}_{0.008}\text{Dy}_{0.026}\text{F}_{0.01}$	470	195	280	80

[2]

화합식	반광비크 (nm)	관광 분석		균조우계인 (%)
		5분후	60분후	
화합식 1 $Sr_{1.995}MgSi_2O_7 \cdot Eu_{0.003}Dy_{0.025}Cl_{0.025}$	470	450	990	90
화합식 12 $Sr_{1.995}MgSi_2O_7 \cdot Eu_{0.003}Dy_{0.02}Cl_{0.025}$	470	330	710	80
화합식 13 $Sr_{1.995}MgSi_2O_7 \cdot Eu_{0.003}Yb_{0.025}Br_{0.025}$	470	75	210	70
화합식 14 $Sr_{1.995}MgSi_2O_7 \cdot Eu_{0.003}Tm_{0.025}Br_{0.025}$	470	70	200	60
화합식 15 $Sr_{1.995}MgSi_2O_7 \cdot Eu_{0.003}In_{0.025}Br_{0.025}$	470	45	120	75
화합식 16 $Sr_{1.995}MgSi_2O_7 \cdot Eu_{0.003}Bi_{0.025}Tl_{0.025}$	470	40	110	70
화합식 17 $Sr_{1.995}MgSi_2O_7 \cdot Eu_{0.003}Sn_{0.025}Br_{0.025}$	470	45	110	80
화합식 18 $Sr_{1.995}Ba_{1.8}MgSi_2O_7 \cdot Eu_{0.003}Dy_{0.025}Br_{0.025}$	470	45	280	90
화합식 19 $Sr_{1.995}Mg_{0.97}In_{0.15}Si_2O_7 \cdot Eu_{0.003}Dy_{0.025}Cl_{0.025}$	470	525	1330	80
화합식 20 $Sr_{1.995}MgSi_{1.96}Ge_{0.04}O_7 \cdot Eu_{0.003}Dy_{0.025}Cl_{0.025}$	470	330	1200	80
화합식 21 $Sr_{1.995}Mg_{0.97}Cd_{0.03}Si_2O_7 \cdot Eu_{0.003}Dy_{0.025}Cl_{0.025}$	470	420	920	75
화합식 22 $Sr_{1.995}Mg_{0.97}B_{0.03}Si_2O_7 \cdot Eu_{0.003}Dy_{0.025}Cl_{0.025}$	470	395	900	80

[표 3]

	화 학 식	발광파장 (nm)	관광 특성		발광온도 (℃)
			5분 후	60분 후	
인사예 23	$\text{Sr}_{12.97}\text{Mg}_{8.51}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}$	460	40	150	80
인사예 24	$\text{Sr}_{12.97}\text{Mg}_{8.51}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.03}\text{Ca}_{0.01}\text{In}_{0.05}$	460	300	800	90
인사예 25	$\text{Sr}_{12.97}\text{Mg}_{8.51}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{Ba}_{0.03}$	460	260	750	95
인사예 26	$\text{Sr}_{12.97}\text{Mg}_{8.51}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{Pb}_{0.025}$	460	300	730	85
인사예 27	$\text{Sr}_{12.97}\text{Mg}_{8.51}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$	460	280	700	90
인사예 28	$\text{Sr}_{12.97}\text{Mg}_{8.51}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\text{Eu}_{0.03}\text{Dy}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$	460	250	600	80
인사예 29	$\text{Sr}_{12.97}\text{Mg}_{8.51}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\text{Eu}_{0.03}\text{Nd}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$	460	220	700	95
인사예 30	$\text{Sr}_{12.97}\text{Mg}_{8.51}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\text{Eu}_{0.03}\text{Tm}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$	460	75	185	90
인사예 31	$\text{Sr}_{12.97}\text{Ca}_{0.94}\text{Mg}_{8.51}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}\text{Eu}_{0.03}\text{In}_{0.025}\text{Cl}_{0.025}$	460	70	175	95

[표 4]

구분	화합식	분광선 길이 (nm)	관광 특성		흡수율 (%)
			5분후	60분후	
구분 1	$Sr_{2.97}Mg_{0.03}Si_{0.97}O_8 \cdot Eu_{0.03}Bi_{0.025}Cl_{0.025}$	460	50	120	85
구분 2	$Sr_{2.97}Mg_{0.03}Si_{0.97}O_8 \cdot Bi_{0.03}Cl_{0.025}$	460	85	210	90
구분 3	$Sr_{2.97}Mg_{0.03}Si_{0.97}O_8 \cdot Bi_{0.03}Cl_{0.025}$	460	100	260	90
구분 4	$Sr_{2.97}Mg_{0.03}Si_{0.97}O_8 \cdot Bi_{0.03}Cl_{0.025}$	460	60	130	85
구분 5	$Sr_{2.97}Mg_{0.03}Si_{0.97}O_8 \cdot Bi_{0.03}Cl_{0.025}$	460	50	125	90
구분 6	$Sr_{2.97}Mg_{0.03}Si_{0.97}O_8 \cdot Bi_{0.03}Cl_{0.025}$	460	43	115	80
구분 7	$Sr_{2.97}Mg_{0.03}Si_{0.97}O_8 \cdot Bi_{0.03}Cl_{0.025}$	460	3	0	80
구분 8	$Sr_{2.97}Mg_{0.03}Si_{0.97}O_8 \cdot Bi_{0.03}Cl_{0.025}$	460	5	0	90
구분 9	$Zn_{0.97}Cu_{0.03}$	516	100	100	120

(57) 광구의 범위

형광체 1

Eu-활성화된 규산염 축광성 형광체에 있어서, 화학식 $m(Sr_{1-a}M'_a)O \cdot n(Mg_{1-b}M''_b)O \cdot 2(Si_{1-c}Ga_c)O \cdot Eu \cdot Ln$ 로 나타내어지며, 식중 M' 은 Ca 및 Ba로부터 선택되는 하나 이상의 원소이고, M'' 은 Be, Zn 및 Cd로부터 선택되는 하나 이상의 원소이며, 광활성화제 Ln은 Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, B, Al, Ga, In, Tl, Sb, Bi, As, P, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Cr 및 Mn으로부터 선택되는 하나 이상의 원소이며, 식중 a, b, c, m, n, x 및 y는 하기의 범위에 있고, 상기 형광체는 F, Cl, Br 및 I로부터 선택되는 하나 이상의 할로겐 원소를 모체의 1 몰에 대해 1×10^{-5} 내지 1×10^{-1} g · atm 범위로 함유하는 것을 특징으로 하는 축광성 형광체:

$$0 \leq a \leq 0.8$$

$$0 \leq b \leq 0.2$$

$$0 \leq c \leq 0.2$$

$$1.5 \leq m \leq 3.5$$

$$0.5 \leq n \leq 1.5$$

$$1 \times 10^{-5} \leq x \leq 1 \times 10^{-1}$$

$$1 \times 10^{-5} \leq y \leq 1 \times 10^{-1}$$

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 m 의 값이 $1.7 \leq m \leq 3.3$ 의 조건을 만족하는 것을 특징으로 하는 촉광성 형광체.

청구항 3

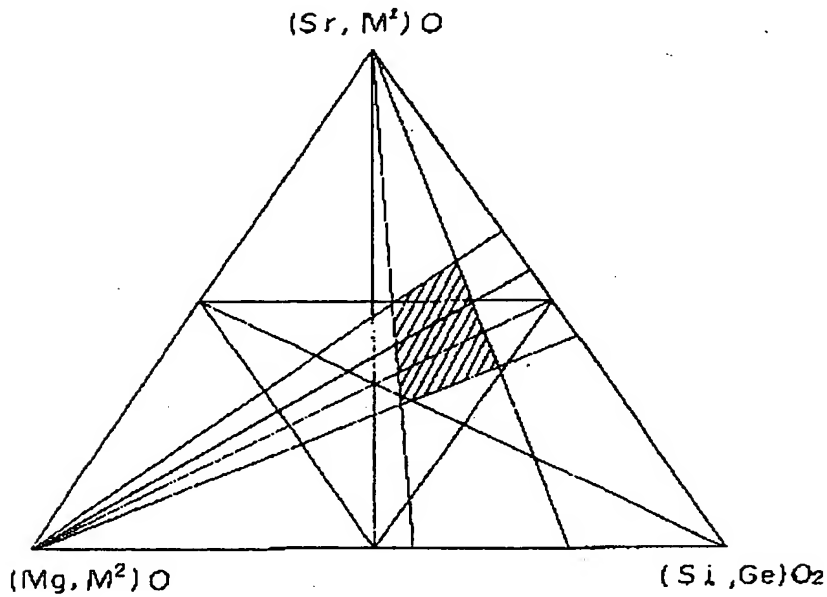
제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 공활성화제 LnO Dy, Nd, Tm, Sn, In 및 Bi로부터 선택되는 하나 이상의 원소인 것을 특징으로 하는 촉광성 형광체.

청구항 4

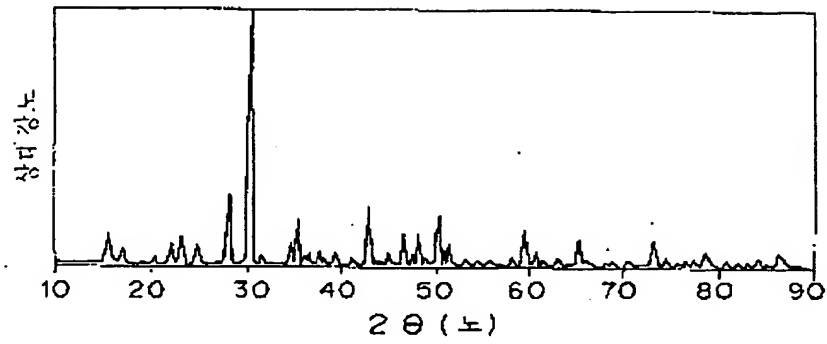
제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 140 내지 450 nm 범위의 자외선 및/혹은 가시광선으로 여기한 후 가열했을 때, 실온 이상의 온도에서 열형광을 나타내는 것을 특징으로 하는 촉광성 형광체.

도면

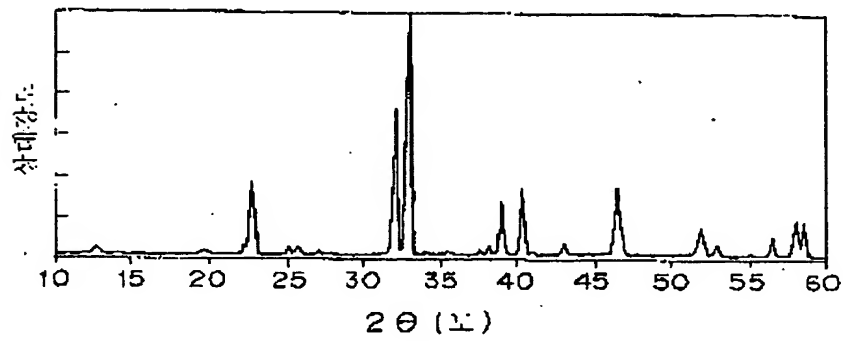
도면1



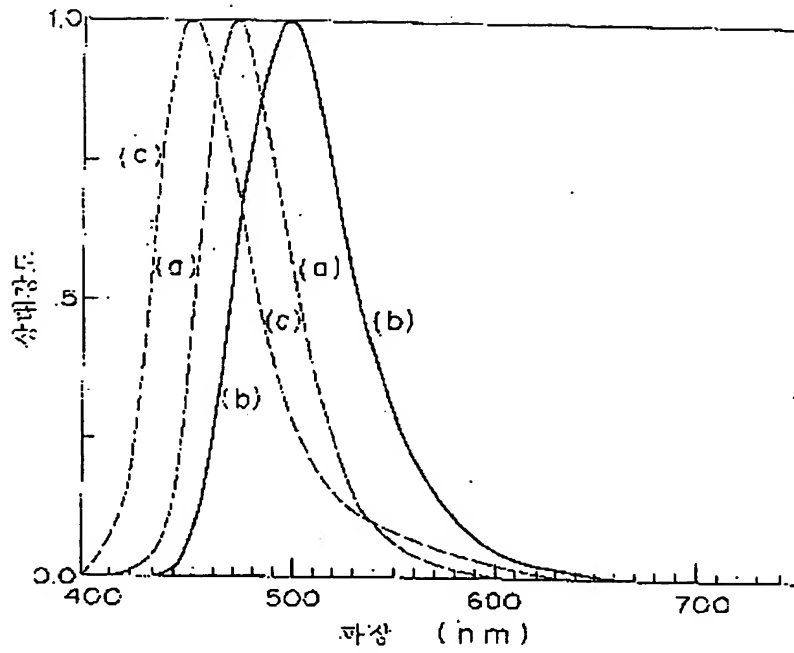
도 2



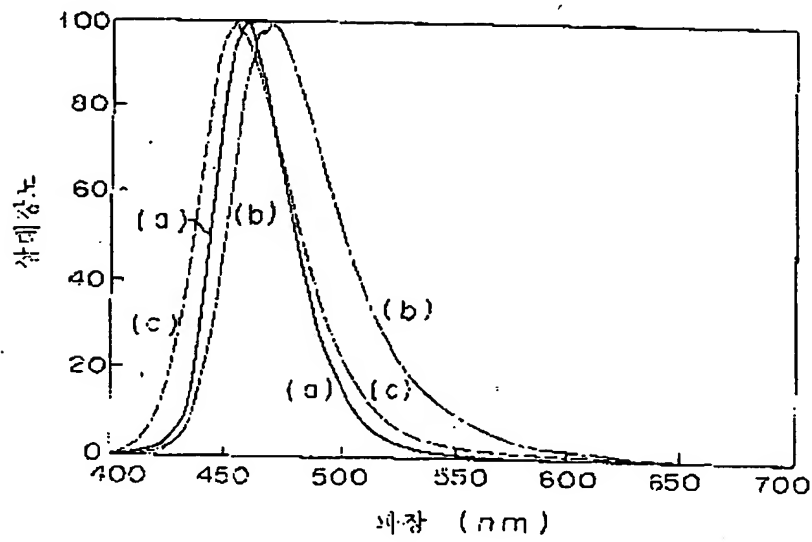
도 3



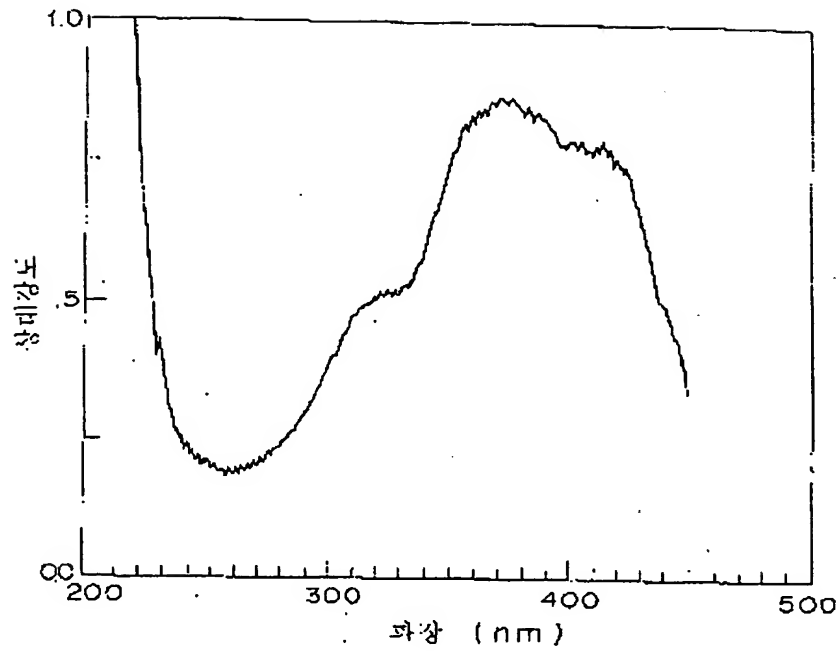
도면4



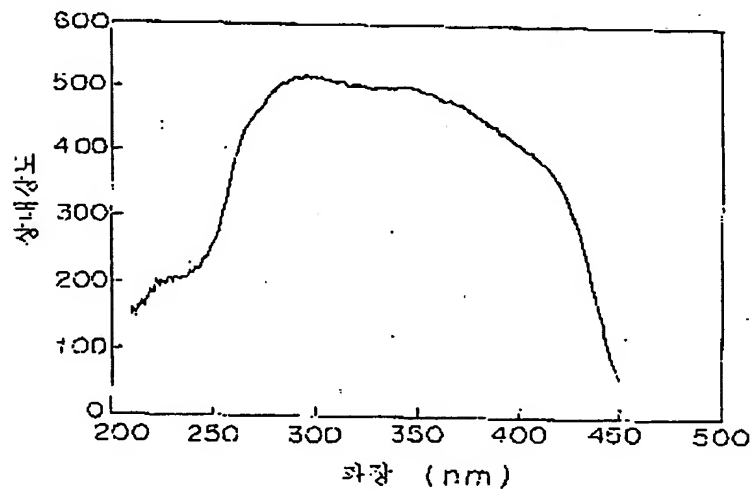
도면5



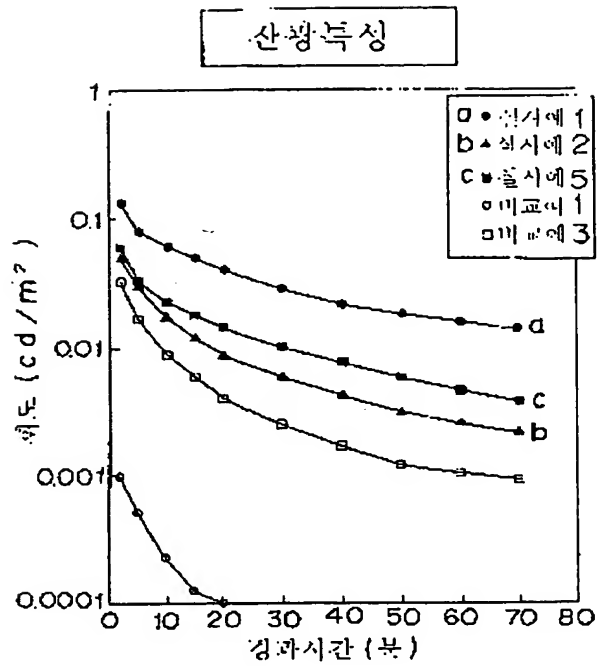
도 18



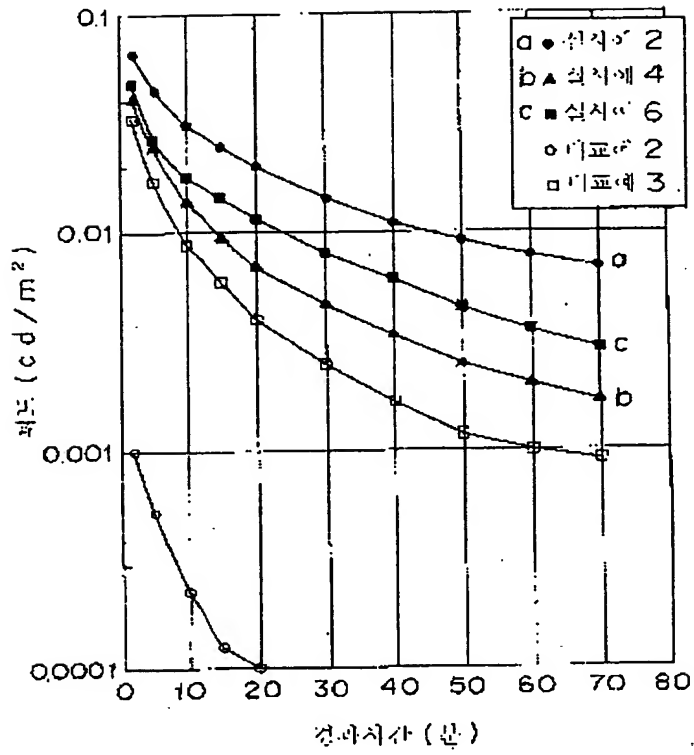
도 19



도면 8



도면 9



도면 10

